

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 3 日 (03.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/30870 A1

(51) 国際特許分類: C08F 210/00, 212/00, 232/00,
4/62, 4/70, C08J 5/18 // C08L 23:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/07412

(22) 国際出願日: 2000 年 10 月 24 日 (24.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/301828
1999 年 10 月 25 日 (25.10.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目 6
番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横田 清

彦 (YOKOTA, Kiyohiko) [JP/JP]. 谷 德行 (TANI,
Noriyuki) [JP/JP]. 石原伸英 (ISHIHARA, Nobuhide)
[JP/JP]. 松本淳一 (MATSUMOTO, Junichi) [JP/JP]; 〒
299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒
299-0107 千葉県市原市姉崎海岸 24 番地 4 出光興産株
式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OLEFIN COPOLYMER, FILM, AND SHEET

(54) 発明の名称: オレフィン共重合体及びフィルム、シート

(57) Abstract: An olefin copolymer obtained from [A] a cycloolefin, [B] an aromatic vinyl compound, and [C] a C₂₋₂₀ aliphatic α -olefin, wherein (1) the content of units derived from the ingredient [A] is 0.1 to 30 mol%, that of units derived from the ingredient [B] is 0.1 to 49.9 mol%, and the sum of the units of the ingredient [A] and the units of the ingredient [B] is 0.2 to 50 mol% and (2) the glass transition temperature T_g is below 60°C. The olefin copolymer is suitable for use as a novel flexible resin having moderate modulus which makes the resin usable as a substitute for soft polyvinyl chloride and further having excellent elastic recovery and transparency.

(57) 要約:

[A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び [C] 炭素
数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、(1)
[A] 成分が 0.1 ～ 30 mol%、[B] 成分が 0.1 ～ 49.9 mol%、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2 ～ 50 mol% であり、(2) ガラス転移温度 T_g が 60℃未満のオレフィン共重合体。軟質ポリ塩化ビニルを代替可能な適度な弾性率を有し、弾性回復性及び透明性にも優れる新規な軟質樹脂に好適に用いられるオレフィン共重合体を提供する。

WO 01/30870 A1

明 細 書

オレフィン共重合体及びフィルム、シート

技術分野

本発明は、オレフィン共重合体及び該オレフィン共重合体を成形して得られるフィルム、シートに関し、詳しくは環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンからなる三元共重合体であって、該組成が特定の範囲にありかつガラス転移温度 (T_g) が 60℃未満であるオレフィン共重合体及び該共重合体を成形して得られるフィルム、シートに関する。

背景技術

軟質のポリ塩化ビニルは、廃棄物等の環境上の問題から塩素を含まないオレフィン系樹脂への代替が望まれている。オレフィン系樹脂としては、例えばプロピレンと α -オレフィンの共重合体が提案されている。

一方、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び α -オレフィンからなる三元共重合体に関しては従来殆ど知られていない。わずかに特開平 10-287713 号公報にこのような三元共重合体が開示されているものの、光学材料を目的とするものであり、硬質の樹脂であるため、とても軟質のポリ塩化ビニルの代替とはなり得ないものである。

本発明は、軟質のポリ塩化ビニルを代替することが可能な適度な弾性率を有し、弾性回復性及び透明性にも優れる新規な軟質樹脂に好適に用いられるオレフィン共重合体及び該共重合体を成形して得られるフィルム、シートを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、上記課題を解決するオレフィン共重合体及び該共重合体を成形して得られるフィルム、シートを

見出し本発明を完成させた。該共重合体は環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンからなる三元共重合体であって、該組成が特定の範囲にありかつガラス転移温度 (T_g) が 60℃未満である新規なオレフィン共重合体である。すなわち、本発明は以下のオレフィン共重合体、該共重合体を成形して得られるフィルム及びシートを提供するものである。

1. [A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び [C] 炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、

(1) [A] 成分が 0.1 ～ 30 mol %、[B] 成分が 0.1 ～ 49.9 mol %、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2 ～ 50 mol % であり、(2) ガラス転移温度 T_g が 60℃未満であるオレフィン共重合体。

2. [A] 成分が 0.1 ～ 10 mol %、[B] 成分が 0.1 ～ 45 mol %、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2 ～ 50 mol % である上記 1 記載のオレフィン共重合体。

3. ガラス転移温度 T_g が 30℃未満である上記 1 または 2 記載のオレフィン共重合体。

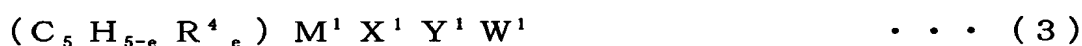
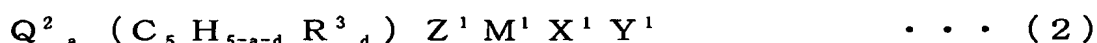
4. 135℃、デカリン中にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ～ 2.0 dl/g である上記 1 ～ 3 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

5. 引張弾性率が 600 MPa 以下である上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

6. 内部ヘイズが 20 % 以下である上記 1 ～ 5 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

7. 共重合体が、(D) 下記一般式 (1) ～ (4) で表わされる周期律表 4 ～ 6 族の遷移金属化合物及び周期律表 8 ～ 10 族の遷移金

属化合物から選ばれる少なくとも一種と、(E) 含酸素有機金属化合物 (e - 1)、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物 (e - 2) 並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (e - 3) からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種とからなるオレフィン重合触媒の存在下、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンを重合して得られるものである上記 1 ～ 6 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-b} R^1_b$) 及び ($C_5 H_{5-a-c} R^2_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R^3_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0 ～ 5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0 ～ 4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0 ～ 3 の整数を示す。 e は 0 ～ 5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4 ～ 6 族および周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属を、 M^2 は周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示

し、 X^1 、 Y^1 および W^1 は、それぞれ互いに結合してもよい。]

8. 上記 1～7 のいずれかに記載のオレフィン共重合体を成形して得られるフィルムおよびシート。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、上記のようなオレフィン共重合体、該共重合体を成形して得られるフィルム及びシートである。以下、本発明について詳しく述べる。

1. オレフィン共重合体

本発明のオレフィン共重合体は、[A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び [C] 炭素数 2～20 の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、

(1) [A] 成分が 0.1～30 mol%、[B] 成分が 0.1～49.9 mol%、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2～50 mol% であり、(2) ガラス転移温度 T_g が 60℃未満の共重合体である。

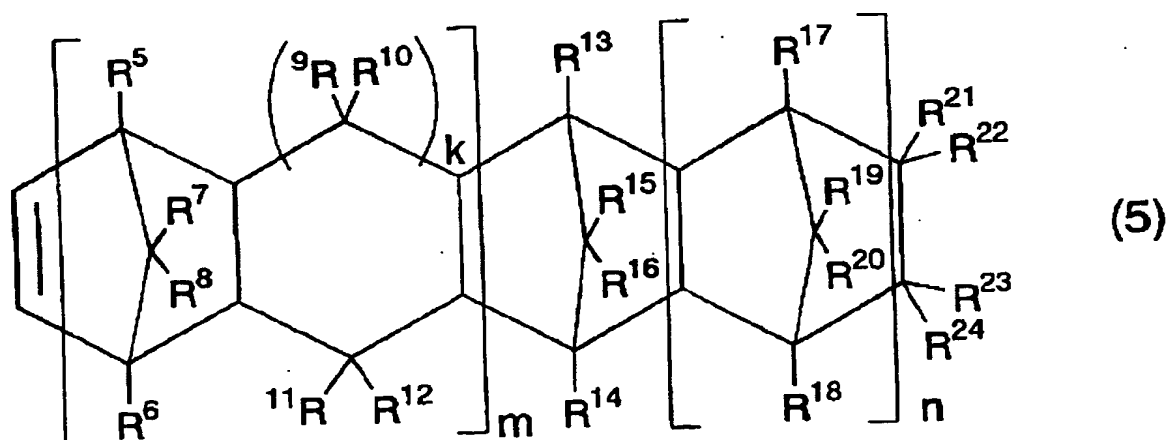
本発明のオレフィン共重合体は、前記の [A] 成分、[B] 成分及び [C] 成分がランダムに結合して三元共重合体を形成している。三元共重合体の組成は通常前記 (1) 記載の範囲にあるが、好ましくは、[A] 成分が 0.1～10 mol%、[B] 成分が 0.1～45 mol%、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2～50 mol% である。

[A] 成分が 0.1 mol% 未満では、透明性が悪化する。[A] 成分が 30 mol% を超えるとガラス転移温度が上がり、軟質樹脂として使用できなくなる。また、[B] 成分が 49.9 mol% を超えるとガラス転移温度が上がり、軟質樹脂として使用できなくなる。そして、[A] 成分と [B] 成分の和が 0.2 mol% 未満では、[C]

成分に起因する結晶融点が現れ、軟質樹脂として使用できなくなる。一方、[A]成分と[B]成分の和が50mol%を超えるとガラス転移温度が上がり、軟質樹脂として使用できなくなる。三元共重合体の組成としては、[B]成分より[A]成分が多い方が、透明性の観点からは、好ましい。

さらに、本発明のオレフィン共重合体は、ガラス転移温度(T_g)が60℃未満であり、好ましくは30℃未満であり、特に好ましくは20℃未満である。前記の要件を満たさないと適度な弾性率を有し、弾性回復性及び透明性に優れる軟質樹脂が得られない。一方、 T_g が-30℃未満の場合、弾性回復性が悪くなる可能性がある。

本発明における[A]環状オレフィンとしては特に制限はないが、下記一般式(5)で表される環状オレフィンが挙げられる。



(式中、 k は0または1であり、 m は0または1であり、 n は0または自然数である。 $R^5 \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲ

ン原子、炭化水素基、アルコキシ基又はアミノ基である)

ここでハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子である。炭化水素基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、トリル基、ベンジル基、フェニルエチル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

アミノ基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的には、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ピロリジニル基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基などが挙げられる。

$R^{21} \sim R^{24}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していても良く、かつ該単環または多環が二重結合を有していても良く、また R^{21} と R^{22} とで、または R^{23} と R^{24} とでアルキリデン基を形成していても良い。

上記一般式(5)で表される環状オレフィンの具体的な例を示せば、
ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(ノルボルネン)、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、1-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-

エン、5-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、7-
 -メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどのビシクロ [2. 2. 1]
 ヘプト-2-エン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン、2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -
 3-デセン、5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デ
 センなどのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デセン誘導体、
 トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン、10-メチル
 トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセンなどのトリシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-メチルテトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-エチルテトラ
 シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-プロピル
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ブ
 チルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8
 -イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデ
 セン、8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3.
 -ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{7,10}] -3-ドデセン、8-ステアシルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 10-ジメチルテ
 ラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、8, 9-
 ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
 8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
 -3-ドデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシク
 ロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、2, 7-ジメチル

- 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、9 - イソブチル - 2, 7 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、9, 11, 12 - トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、9 - エチル - 11, 12 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、9 - イソブチル - 11, 12 - ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、5, 8, 9, 10 - テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - エチリデン - 9 - メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - エチリデン - 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - エチリデン - 9 - イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - エチリデン - 9 - ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - n - プロピリデン - 9 - ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - イソプロピリデン - 9

-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ード
 デセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4.
 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-クロロテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-ブロモテトラシクロ [4.
 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8-フルオロテトラシ
 クロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン、8, 9-ジクロ
 ロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセンなどの
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ードデセン誘導体、
 ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセ
 ン、1, 3-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}
] -4-ペンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1.
 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、14, 15-ジメチルペ
 ンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン
 などのペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペン
 タデセン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}]
 -3-ペンタデセン、メチル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセンなどのペンタシクロ [7. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ [6.
 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4, 10-ペンタデカジエンなどの
 ペンタシクロペンタデカジエン化合物、ペンタシクロ [8. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシク
 ロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン、11-
 エチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキ
 サデセン、10, 11-ジメチルペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}.
 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセンなどのペンタシクロ [8. 4. 0.
 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ [6.

6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、1, 3 - ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、1, 6 - ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、15, 16 - ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセンなどのペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、12 - メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、12 - エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、12 - イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、1, 6, 10 - トリメチル - 12 - イソブチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセンなどのヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,15}] - 5 - エイコセンなどのヘプタシクロ - 5 - エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4 - エイコセン、ジメチル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4 - エイコセンなどのヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4 - エイコセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、15 - メチルヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、トリメチル置換ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1

$4,7 \cdot 1^{11,18} \cdot 1^{13,16} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}$] - 5 - ヘンエイコセンなどの
 ヘプタシクロ - 5 - ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ [$8 \cdot 8 \cdot$
 $0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,18} \cdot 1^{13,16} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}$] - 5 - ドコセン、
 15 - メチルオクタシクロ [$8 \cdot 8 \cdot 0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,18} \cdot 1^{13,16}$
 $\cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}$] - 5 - ドコセン、15 - エチルオクタシクロ [$8 \cdot$
 $8 \cdot 0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,18} \cdot 1^{13,16} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}$] - 5 - ドコ
 センなどのオクタシクロ [$8 \cdot 8 \cdot 0 \cdot 1^{2,9} \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{11,18} \cdot 1^{13,16}$
 $\cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,17}$] - 5 - ドコセン誘導体、ノナシクロ [$10 \cdot 9 \cdot$
 $1 \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{13,20} \cdot 1^{15,18} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,21} \cdot 0^{14,19}$] - 5 -
 ペンタコセン、トリメチル置換ノナシクロ [$10 \cdot 9 \cdot 1 \cdot 1^{4,7} \cdot$
 $1^{13,20} \cdot 1^{15,18} \cdot 0^{2,10} \cdot 0^{3,8} \cdot 0^{12,21} \cdot 0^{14,19}$] - 5 - ペンタコセ
 ンなどのノナシクロ [$10 \cdot 9 \cdot 1 \cdot 1^{4,7} \cdot 1^{13,20} \cdot 1^{15,18} \cdot 0^{2,10} \cdot$
 $0^{3,8} \cdot 0^{12,21} \cdot 0^{14,19}$] - 5 - ペンタコセン誘導体、ノナシクロ [$10 \cdot$
 $10 \cdot 1 \cdot 1^{5,8} \cdot 1^{14,21} \cdot 1^{16,19} \cdot 0^{2,11} \cdot 0^{4,9} \cdot 0^{13,22} \cdot 0^{15,20}$
] - 6 - ヘキサコセンなどのノナシクロ [$10 \cdot 10 \cdot 1 \cdot 1^{5,8} \cdot$
 $1^{14,21} \cdot 1^{16,19} \cdot 0^{2,11} \cdot 0^{4,9} \cdot 0^{13,22} \cdot 0^{15,20}$] - 6 - ヘキサコセ
 ン誘導体、5 - フェニルビシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、
 5 - メチル - 5 - フェニルビシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、
 5 - ベンジルビシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - トリル
 ビシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - (エチルフェニル)
 ビシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - (イソプロピルフェ
 ニル) ビシクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - ビフェニルビ
 シクロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - (β - ナフチル) ビシ
 クロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - (α - ナフチル) ビシク
 ロ [$2 \cdot 2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5 - アントラセニルビシクロ [$2 \cdot$
 $2 \cdot 1$] ヘプト - 2 - エン、5, 6 - ジフェニルビシクロ [$2 \cdot$

2. 1] ヘプト-2-エン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-フェニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ベンジルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-トリルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(エチルフェニル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8, 9-ジフェニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-ビフェニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(β-ナフチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-(α-ナフチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、8-アントラセニルテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]-3-ドデセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11, 12-ベンゾペンタシクロ[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]-4-ペンタデセン、11, 12-ベンゾペンタシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}]-4-ヘキサデセン、11-フェニルヘキサシクロ[6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、14, 15-ベンゾヘプタシクロ[8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}]-5-エイコセンなどが挙げられる。

これら一般式(5)で表される環状オレフィンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明における〔B〕芳香族ビニル化合物としてはスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-プロピルスチレン、p-イソプロピルスチレン、p-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、o-メチルスチレン、o-エチルスチレン、o-プロピルスチレン、o-イソプロピルスチレン、m-メチルスチレン、m-エチルスチレン、m-イソプロピルスチレン、m-ブチルスチレン、メシチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン等のアルキルスチレン類、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン等のアルコキシスチレン類、p-クロロスチレン、m-クロロスチレン、o-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、o-ブロモスチレン、p-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、o-フルオロスチレン、o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン、更にはp-フェニルスチレン、p-トリメチルシリルスチレン、ビニル安息香酸エステル、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。これら芳香族ビニル化合物は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明における〔C〕炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィン類としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニル

シクロヘキサン等の α -オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1, 1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエンなどの α 位に二重結合を有する鎖状ジオレフィン類を挙げることができる。これら α -オレフィンは、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明のオレフィン共重合体としては、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~20 dl/g、好ましくは0.1~15 dl/g、より好ましくは0.2~10 dl/gの範囲にあることが望ましい。特に好適には、0.2~5 dl/gの範囲である。ここで、 $[\eta]$ が0.01 dl/g未満の場合には、フィルムやシートなどの成形品の強度が低下したり、表面にべとつきが発生する可能性がある。一方、20 dl/gを超えると、樹脂の流れ性が低下して、成形性が低下する可能性がある。本発明のオレフィン共重合体を軟質のポリ塩化ビニル代替品として使用する場合には、 $[\eta]$ が0.5~1.5 dl/gの範囲にあることが好ましく、ホットメルト接着剤として使用する場合には、0.5 dl/g以下であることが好ましい。

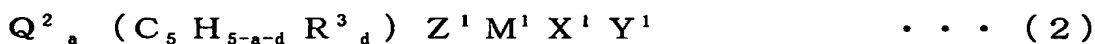
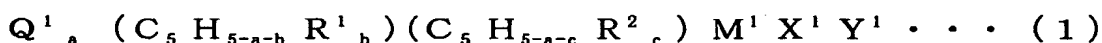
本発明のオレフィン共重合体としては、引張弾性率が600 MPa以下であることが好ましい。引張弾性率が600 MPaを超えると、柔軟性が低下し、軟質樹脂として不適当となる可能性がある。一方、引張弾性率の下限值としては、例えば、2 MPaを挙げることができる。この値未満では、フィルムやシートなどの成形品の腰がなくなる可能性がある。引張弾性率は、更に好適には、5~200 MPaの範

囲であり、特に好適には 5 ～ 100 MPa の範囲である。

本発明のオレフィン共重合体としては、内部ヘイズが 20 % 以下であることが好ましい。内部ヘイズが 20 % を超えると、透明性の悪化により、装飾性や意匠性が低下する可能性がある。

本発明のオレフィン共重合体としては、弾性回復率が 20 ～ 100 % であることが好ましく、40 ～ 100 % であることが更に好ましい。弾性回復率が 20 % 未満の場合、フィルムやシートなどの成形品にシワやたるみが生じる場合がある。

本発明のオレフィン共重合体としては、(D) 下記一般式 (1) ～ (4) で表わされる周期律表 4 ～ 6 族の遷移金属化合物及び周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属化合物から選ばれる少なくとも一種と、(E) 含酸素有機金属化合物 (e-1)、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物 (e-2) 並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (e-3) からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種とからなるオレフィン重合触媒の存在下、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンを重合することにより得られるものが好ましい。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5H_{5-a-b}R^1_b$) 及び ($C_5H_{5-a-c}R^2_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5H_{5-a-d}R^3_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ

素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。aは0、1又は2である。b、c及びdは、a=0のときはそれぞれ0～5の整数、a=1のときはそれぞれ0～4の整数、a=2のときはそれぞれ0～3の整数を示す。eは0～5の整数を示す。M¹は周期律表4～6族および周期律表8～10族の遷移金属を、M²は周期律表8～10族の遷移金属を示す。また、L¹、L²はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。また、X¹、Y¹、Z¹、W¹はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、X¹、Y¹およびW¹は、それぞれ互いに結合してもよい。]

前記一般式(1)及び(2)式中のQ¹及びQ²は結合性基を示すが、具体例としては、

(ア)

メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシリデン基などの炭素数1～4のアルキレン基、シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(イ)

シリレン基、ジメチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジシリレン基、テトラメチルジシリレン基などのシリレン基、オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、

(ウ)

ゲルマニウム、リン、窒素、硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基、フェニル基、ヒドロカルビルオキシ基（好ましくは低級アルコキシ基）など〕、具体的には(CH₃)₂Ge基、(

$(C_6H_5)_2Ge$ 基、 $(CH_3)_3P$ 基、 $(C_6H_5)_3P$ 基、 $(C_4H_9)_3N$ 基、 $(C_6H_5)_3N$ 基、 $(CH_3)_3B$ 基、 $(C_4H_9)_3B$ 基、 $(C_6H_5)_3B$ 基、 $(C_6H_5)_3Al$ 基、 $(CH_3O)_3Al$ 基などが挙げられる。 Q^1 及び Q^2 としては、これらの中で、炭素数 1～4 のアルキレン基またはシリレン基が好ましい。

また、 $(C_5H_{5-a-b}R^1)_b$ 、 $(C_5H_{5-a-c}R^2)_c$ 及び $(C_5H_{5-a-d}R^3)_d$ は共役五員環配位子であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0～5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0～4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0～3 の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数 1～20 のものが好ましく、特に炭素数 1～12 のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その 2 個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例としては、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1～12 のものが好ましく挙げられる。

珪素含有炭化水素基としては、例えば $-Si(R^{25})(R^{26})(R^{27})$ (R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は炭素数 1～24 の炭化水素基) などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $-P(R^{28})(R^{29})$ 、 $-N(R^{28})(R^{29})$ 及

び-B (R^{28}) (R^{29}) (R^{28} 及び R^{29} は炭素数1～18の炭化水素基)などが挙げられる。 R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ複数ある場合には、複数の R^1 、複数の R^2 及び複数の R^3 は、それぞれにおいて同一であっても異なっているもよい。また、一般式(1)において、共役五員環配位子($C_5H_{5-a-b}R^1_b$)及び($C_5H_{5-a-c}R^2_c$)は同一であっても異なっているもよい。

一方、 M^1 は周期律表4～6族及び周期律表8～10族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン、タングステン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などを挙げるができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、鉄、ニッケル及びパラジウムが好ましい。

Z^1 は共有結合性の配位子であり、具体的には酸素(—O—)、硫黄(—S—)、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のチオアルコキシ基、炭素数1～40、好ましくは1～18の窒素含有炭化水素基、炭素数1～40、好ましくは1～18のリン含有炭化水素基を示す。

X^1 及び Y^1 は、それぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20、好ましくは1～10の炭化水素基、炭素数1～20、好ましくは1～10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20、好ましくは1～12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1～20、好ましくは1～12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1～20、好ましくは1～12の炭化水素基あるいはハロゲン含有ホウ素化合物(例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4)を示す。これらの中で水素原子ハロゲン原子、炭化水素基及

びアルコキシ基が好ましい。X¹ 及び Y¹ としてはたがいによりであっても異なってもよい。

次に、上記一般式 (3) において、M¹ は上記と同様に周期律表 4 ~ 6 族及び周期律表 8 ~ 10 族の遷移金属であり、また、W¹ は共有結合性又はイオン結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルコキシ基、アミノ基、アミジナート基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有ホウ素化合物（例えば B (C₆H₅)₄、BF₄）を示す。これらの中でハロゲン原子、炭化水素基及びアルコキシ基が好ましい。

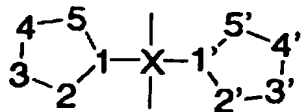
次に、前記一般式 (4) において、L¹、L² はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。L¹、L² の具体例としては、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 のアルコキシ基、アミノ基、アミジナート基、炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、トリフェニルホスフィン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン、1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン、1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン、シクロオクタジエン、ピリジン、ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホランなどを挙げ

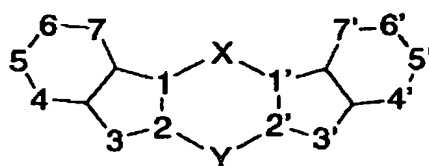
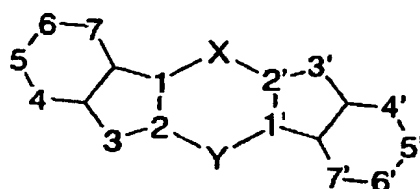
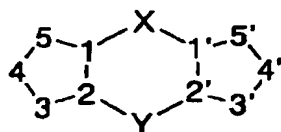
ることができる。

X^I 、 Y^I はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。ここで X^I 、 Y^I については、前述したように、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 の炭化水素基、炭素数 1～20、好ましくは 1～10 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 のリン含有炭化水素基（例えば、ジフェニルホスフィン基など）又は炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の珪素含有炭化水素基（例えば、トリメチルシリル基など）、炭素数 1～20、好ましくは 1～12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$ 、 BF_4 ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。 X^I 及び Y^I としてはたがいに同一であっても異なっているてもよい。

M^2 は、周期律表第 8～10 族の遷移金属を示し、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられ、鉄、ニッケル、パラジウムが好ましい。

前記一般式（1）及び（2）で表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の①～⑦に示す化合物を挙げることができる。なお、各具体例の置換基の位置は下記に示すような順番に従った。





①

ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）チタニウ

ムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムクロロヒド
 リド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルチタニウムクロリド、ビ
 ス（シクロペンタジエニル）エチルチタニウムクロリド、ビス（シク
 ロペンタジエニル）フェニルチタニウムクロリド、ビス（シクロペン
 タジエニル）ジメチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジ
 フェニルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジネオペンチル
 チタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドロチタニウム、（
 シクロペンタジエニル）（インデニル）チタニウムジクロリド、（シ
 クロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリドなどの
 架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合
 物、

②

rac-メチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、rac-
 エチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、rac-メ
 チレンビス（インデニル）チタニウムクロロヒドリド、rac-エチ
 レンビス（インデニル）メチルチタニウムクロリド、rac-エチレ
 ンビス（インデニル）メトキシクロロチタニウム、rac-エチレン
 ビス（インデニル）チタニウムジエトキシド、rac-エチレンビス
 （インデニル）ジメチルチタニウム、rac-エチレンビス（4, 5,
 6, 7-テトラヒドロインデニル）チタニウムジクロリド、rac-
 エチレンビス（2-メチルインデニル）チタニウムジクロリド、rac-
 エチレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）チタニウムジクロ
 リド、rac-エチレンビス（2-メチル-4-トリメチルシリルイ
 ンデニル）チタニウムジクロリド、rac-エチレンビス（2, 4-
 ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）チタニウムジ
 クロリド、エチレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3

' , 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、rac-イソプロピリデンビス (4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロロヒドリド、メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム、メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム、メチレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、メチレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチル

シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、エチレン (シクロペンタジエニル) (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

③

r a c-ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、r a c-ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロ

インデニル) チタニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス
(2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド、*rac*-ジメチル
シリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、
rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル)
チタニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス (2, 7-
ジメチル-4-フェニルインデニル) チタニウムジクロリド、*rac*-
ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-ナフチルインデニル)
チタニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス (4, 5-ベン
ゾインデニル) チタニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン
ビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) チタニウムジクロリ
ド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)
(3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロ
リド、*rac*-フェニルメチルシリレンビス (インデニル) チタニウ
ムジクロリド、*rac*-フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6,
7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド、*rac*-フェ
ニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウム
ジクロリド、フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペン
タジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニ
ウムジクロリド、フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチル
シクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペン
タジエニル) チタニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (テ
トラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、*rac*-
ジフェニルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウ
ムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタ
ニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシリレンビス (2-メチルイ
ンデニル) チタニウムジクロリド、*rac*-テトラメチルジシリレン

ビス (インデニル) チタニウムジクロリド、テトラメチルジシリレン
 ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、テトラメチル
 ジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタ
 ニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3,
 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチ
 ルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 5-トリメチルシク
 ロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シク
 ロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウ
 ムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4
 -ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチル
 シリレン (シクロペンタジエニル) (2, 3, 5-トリエチルシクロ
 ペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロ
 ペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウム
 ジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレ
 ニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエ
 ニル) (2, 7-ジーtert-ブチルフルオレニル) チタニウムジ
 クロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒド
 ロフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メ
 チルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、
 ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フル
 オレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-エチルシ
 クロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメ
 チルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレ
 ニル) チタニウムジクロリド、ジエチルシリレン (2-メチルシクロ
 ペンタジエニル) (2', 7'-ジーtert-ブチルフルオレニ
 ル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシ

クロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-tert-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

④

rac-ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、rac-メチルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、rac-フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、rac-フェニルホスフィレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、rac-エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、rac-フェニルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド、フェニルアルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリドなどのゲルマニウム、アルミニウム、硼素、リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑤

(ペンタメチルシクロペンタジエニル) [ビス (フェニル) アミノ] チタニウムジクロリド、(インデニル) [ビス (フェニル) アミノ] チタニウムジクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) [ビス (トリメチルシリル) アミノ] チタニウムジクロリド、(ペンタメチルシクロペンタジエニル) フェノキシチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (tert-ブチルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) メチルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (トリメチルシリルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (ベンジルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノチタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) (トリメチルシリルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-インデニル) (tert-ブチルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-インデニル) (イソプロピルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-インデニル) (ベンジルアミノ) チタニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリドなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

⑥

(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) ビス (シクロペ

ンタジエニル) ジメチルチタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン)
(2, 2' -イソプロピリデン) ビス(シクロペンタジエニル) ジ
ベンジルチタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -
イソプロピリデン) ビス(シクロペンタジエニル) ビス(トリメチル
シリル) チタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -
イソプロピリデン) ビス(シクロペンタジエニル) ビス(トリメチル
シリルメチル) チタニウム、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2,
2' -ジメチルシリレン) ビス(シクロペンタジエニル) チタニウム
ジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチル
シリレン) ビス(3, 5 -ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウ
ムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチ
ルシリレン) ビス(3, 4, 5 -トリメチルシクロペンタジエニル)
チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -
ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニル) (3, 5 -ジメチル
シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 1' -ジメチ
ルシリレン) (2, 2' -ジメチルシリレン) (シクロペンタジエニ
ル) (3, 4, 5 -トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジ
クロリド、(1, 1' -ジメチルシリレン) (2, 2' -ジメチルシ
リレン) (4 -メチルシクロペンタジエニル) (3', 5' -ジメチ
ルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメ
チルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビス(インデニル)
チタニウムジクロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -
ジメチルシリレン) ビス(3 -メチルインデニル) チタニウムジク
ロリド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリ
レン) ビス(4, 7 -ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド、
(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) ビ

ス（４，５－ベンゾインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－エチレン）ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－エチレン）ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、（１，１’－エチレン）（２，２’－ジメチルシリレン）ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、（１，１’－ジメチルシリレン）（２，２’－シクロヘキシリデン）ビス（インデニル）チタニウムジクロリド（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（３－メチルインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（４，７－ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（５，６－ジメチルインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（４－フェニルインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（４，５－ベンゾインデニル）チタニウムジクロリド、（１，２’－エチレン）（２，１’－エチレン）ビス（５，６－ベンゾインデニル）チタニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を２個有する遷移金属化合物、

⑦

さらには、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基

などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、モリブデン又はタングステンなどに置き換えたものを挙げることができる。

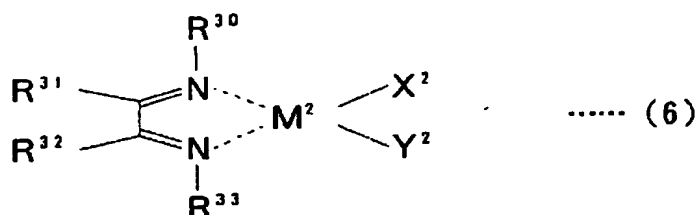
前記一般式(3)で表される遷移金属化合物の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、(1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル)チタニウムトリクロリド、(1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムトリクロリド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、n-ブチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、インデニルチタニウムトリクロリド、フルオレニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムジクロロヒドリド、シクロペンタジエニルメチルチタニウムジクロリド、シクロペンタジエニルエチルチタニウムジクロリド、テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニル[ビス(トリメチルシリル)ベンズアミジナート]チタニウムジクロリド、シクロペンタジエニル(ジメチルベンズアミジナート)チタニウムジクロリド、シクロペンタジエニル(ジシクロヘキシルアセトアミジナート)チタニウムジクロリド、さらには、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、

モリブデン又はタングステンなどに置き換えたものを挙げることができる。

前記一般式(4)で表される遷移金属化合物の具体例としては、
2, 2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロリド、[1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニルアミネート)プロパン]チタニウムジクロリド、ビス[ビス(トリメチルシリル)ベンズアミジナート]ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルベンズアミジナート)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジシクロヘキシルアセトアミジナート)ジルコニウムジクロリド、ジブロモビストリフェニルホスフィンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケル、ジブロモジアセトニトリルニッケル、ジブロモジベンゾニトリルニッケル、ジブロモ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、ジブロモ(1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン)ニッケル、ジブロモ(1, 1'-ジフェニルビスホスフィノフェロセン)ニッケル、ジメチルビスジフェニルホスフィンニッケル、ジメチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、メチル(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロボレート、(2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエチレンオキシ)フェニルピリジンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム、ジクロロジベンゾニトリルパラジウム、ジクロロジアセトニトリルパラジウム、ジクロロ(1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン)パラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート、ビス(2, 2'-ビピリジン)メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラート1, 4, 7-トリアザシクロノナン-1, 4, 7-トリイルチタニウムクロリド、7-メチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン-1, 4-ジイ

ルチタニウムジクロリド、4, 7-ジメチルー1, 4, 7-トリアザシクロノナン-1-イルチタニウムトリクロリドなどを挙げることができる。さらに、ジイミン化合物を配位子とするものが好ましく、このようなものとしては、例えば下記一般式(6)



(式中、 R^{30} および R^{33} はそれぞれ独立に炭素数1~20の脂肪族炭化水素基または全炭素数7~20の環上に炭化水素基を有する芳香族基、 R^{31} および R^{32} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~20の炭化水素基を示し、 R^{31} と R^{32} はたがいに結合して環を形成していてもよく、 X^2 および Y^2 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~20の炭化水素基、 M^2 は周期律表第8ないし10族の遷移金属を示す。)で表される錯体化合物を挙げることができる。

上記一般式(6)において、 R^{30} および R^{33} のうち、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3~20のシクロアルキル基など、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシ

ル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換差が導入されていてもよい。

また、全炭素数 7 ～ 20 の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が 1 個以上導入された基などが挙げられる。この R^{30} および R^{33} としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に 2, 6-ジイソプロピルフェニル基が好適である。 R^{30} および R^{33} は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。

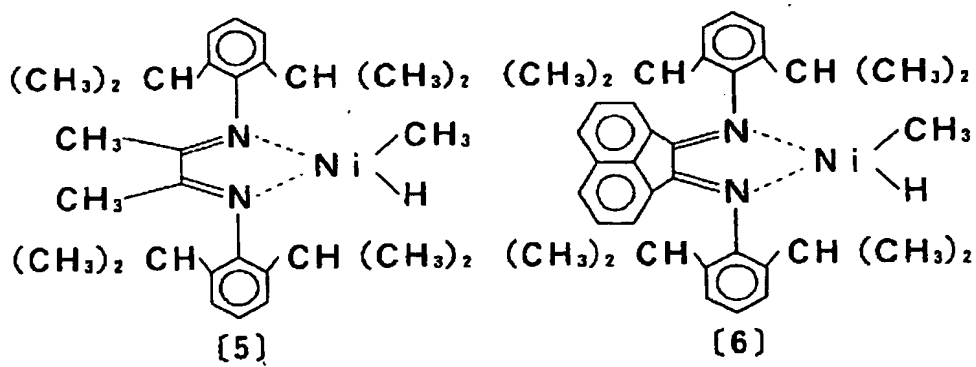
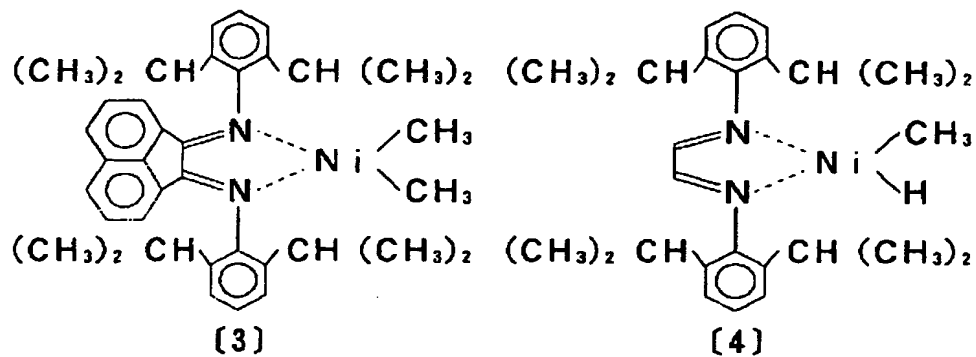
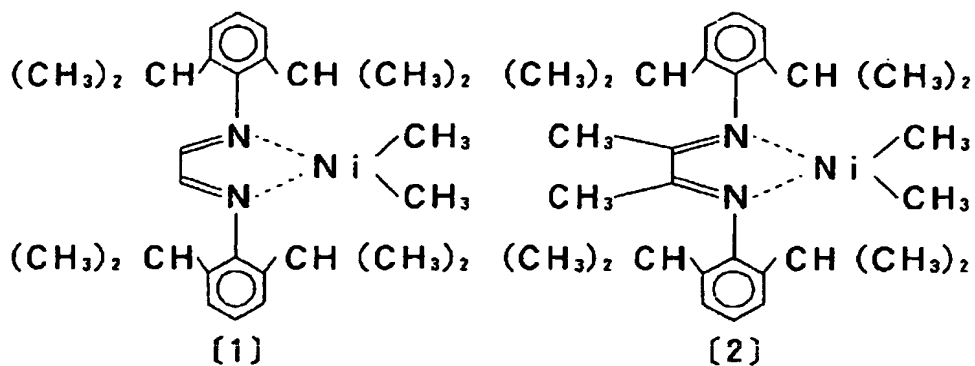
また、 R^{31} および R^{32} のうち、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、例えば炭素数 1 ～ 20 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基としては、前記 R^{30} および R^{33} のうち、炭素数 1 ～ 20 の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また炭素数 6 ～ 20 のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。この R^{30} および R^{31} は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。また、たがいに結合して環を形成していてもよい。

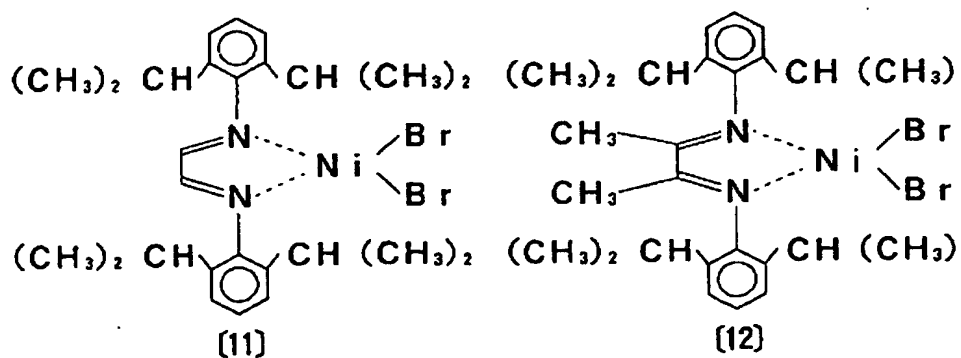
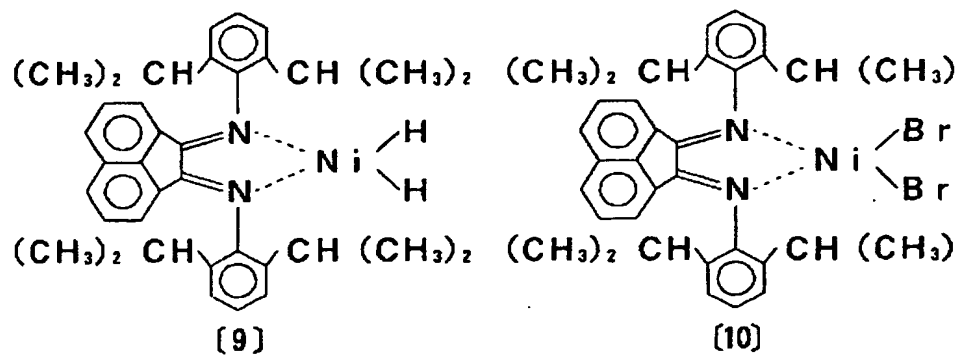
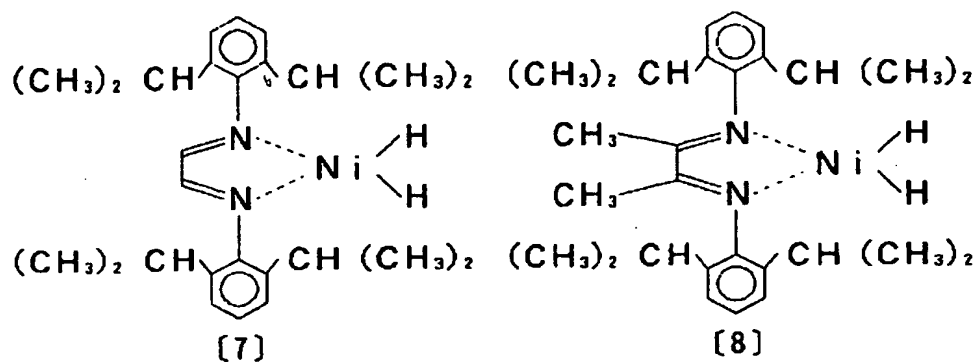
一方、 X^2 および Y^2 のうち、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、上記 R^{31} および R^{32} における炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基について、説明したとおりである。この X^2 および Y^2 としては、特にメチ

ル基が好ましい。また、 X^2 と Y^2 は、たがいに同一であつてもよく異なつていてもよい。

M^2 の周期律表第 8 ～ 10 族の遷移金属としては、前記で述べた通りである。

前記一般式 (6) で表される錯体化合物の例としては、下記の式 [1]、[2]、[3]、[4]、[5]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]、[11] および [12] で表される化合物などを挙げることができる。

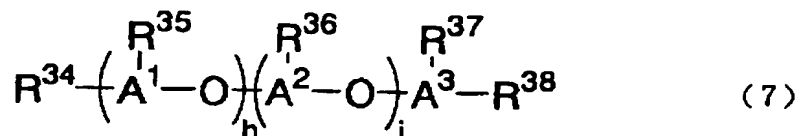




本発明においては、前記錯体化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

(E) 成分は、含酸素有機金属化合物 (e-1)、前記遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物 (e-2) 並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (e-3) からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種である。

(e-1) 含酸素有機金属化合物としては、下記一般式 (7) または一般式 (8)



[上式中、 $R^{34} \sim R^{40}$ は、各々独立に炭素数 1 ～ 8 のアルキル基を示し、 $A^1 \sim A^5$ は、各々独立に周期律表 13 族金属元素を示す。また $h \sim k$ は、それぞれ 0 ～ 50 の数であり、かつ $(h + i)$ と $(j + k)$ は共に 1 以上である。] で表される化合物が挙げられる。

これら一般式 (7)、(8) において、 $R^{34} \sim R^{40}$ が表す炭素数 1 ～ 8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられ、 $A^1 \sim A^5$ が表す周期

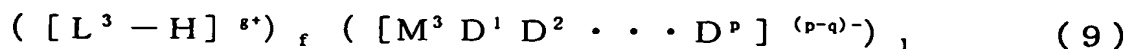
律表 1 3 族金属元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられる。これら金属元素の中では、ホウ素とアルミニウムが特に好適に用いられる。また $h \sim k$ の値としては、 $1 \sim 20$ 、特に $1 \sim 5$ の範囲であるものが好ましい。

これら一般式 (7)、(8) で表される酸素含有化合物としては、テトラメチルジアルモキサン、テトライソブチルジアルモキサン、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等のアルモキサン類、トリメチルボロキシン、メチルボロキサン等のボロキサン類が挙げられる。これらの内好ましくはアルモキサン類であり、特にメチルアルモキサンやイソブチルアルモキサンが挙げられる。

また、これらアルモキサン類は、アルコール類で変成していても良い。変成に用いられるアルコール類としては、具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、トリフェニルメタノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 6-ジイソブチルフェノール、2, 6-ジイソブチル-4-メチルフェノール、ペンタフルオロフェノール、4-トリフルオロメチルフェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、1, 4-ブタンジオール、カテコール、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール等が挙げられる。

次に、上記 (e-2) 遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物としては、複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物、またはルイス酸が挙げられる。

この複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物としては、下記一般式 (9) または (10)、



[上式中、 L^3 はルイス塩基、 L^4 は、後述の M^5 、 $R^{41}R^{42}M^6$ または R^{43} 、Cであり、 M^3 および M^4 は、それぞれ周期律表の第5～15族から選ばれる金属、 M^5 は周期律表の第1族および第8～12族から選ばれる金属、 M^6 は、周期律表の第8～10族から選ばれる金属、 $D^1 \sim D^p$ は、それぞれ水素原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、置換アルキル基、有機メタロイド基またはハロゲン原子を示す。 R^{41} および R^{42} は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、またはフルオレニル基を示し、 R^{43} はアルキル基を示す。 q は M^3 、 M^4 の原子価で1～7の整数、 p は2～8の整数、 g は $[L^3 - H]$ 、 $[L^4]$ のイオン価数で1～7の整数、 f は1以上の整数であり、 l は式 $[f \times g / (p - q)]$ により算出される値である。]で表される化合物が好適に用いられる。

上記一般式(9)、(10)における M^3 および M^4 が表す金属としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、りん、ヒ素、アンチモンが好ましく、 M^5 が表す金属としては、銀、銅、ナトリウム、リチウムが好ましく、 M^6 が表す金属としては、鉄、コバルト、ニッケルなどが好適である。

また、一般式(9)、(10)における $D^1 \sim D^p$ の具体例としては、例えば、ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -ブトキシ基などが、アリールオキシ基としては、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基など

が好ましい。

また、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基などが好ましく、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキルアリール基もしくはアリールアルキル基としては、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、2, 3-ジメチルフェニル基などが好ましい。

さらにハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨ素が好ましく、有機メタロイド基としては、ペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニルホウ素基などが好ましい。

また、 R^{41} および R^{42} が表す置換シクロペンタジエニル基としては、メチルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などが好適なものとして挙げられる。

本発明において、複数の基が金属に結合したアニオンとしては、具体的には

$B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B(C_6HF_4)_4^-$ 、 $B(C_6H_2F_3)_4^-$ 、 $B(C_6H_3F_2)_4^-$ 、 $B(C_6H_4F)_4^-$ 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_4^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $FB(C_6F_5)_3^-$ 、 $FB(C_{10}F_7)_3^-$ 、 PF_6^- 、 $P(C_6F_5)_6^-$ 、 $Al(C_6F_5)_4^-$ 、 $Al(C_6HF_4)_4^-$ 、 $FAl(C_6F_5)_3^-$ 、 $FAl(C_{10}F_7)_3^-$ などが好適なものとして挙げられる。

また、金属カチオンとしては、 $(C_5H_5)_2Fe^+$ 、 $(CH_3C_5H_4)_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_3CC_5H_4]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_2C_5H_3]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_3C_5H_2]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_4C_5H]_2Fe^+$ 、 $[(CH_3)_5C_5]_2Fe^+$ 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 Li^+ などが好適なものとして挙げられる。

この他のカチオンとしては、ピリジニウム、2, 4-ジニトロ-N, N-ジエチルアニリニウム、ジフェニルアンモニウム、p-ニトロアニリニウム、2, 5-ジクロロアニリニウム、p-ニトロ-N, N-ジメチルアニリニウム、キノリニウム、N, N-ジメチルアニリニウム、N, N-ジエチルアニリニウムなどの窒素含有化合物、トリフェニルカルベニウム、トリ(4-メチルフェニル)カルベニウム、トリ(4-メトキシフェニル)カルベニウムなどのカルベニウム化合物、 $CH_3PH_3^+$ 、 $C_2H_5PH_3^+$ 、 $C_3H_7PH_3^+$ 、 $(CH_3)_2PH_2^+$ 、 $(C_3H_5)_2PH_2^+$ 、 $(C_3H_7)_2PH_2^+$ 、 $(CH_3)_3PH^+$ 、 $(C_2H_5)_3PH^+$ 、 $(C_3H_7)_3PH^+$ 、 $(CF_3)_3PH^+$ 、 $(CH_3)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_4P^+$ 、 $(C_3H_7)_4P^+$ 等のアルキルホスホニウムイオン、および $C_6H_5PH_3^+$ 、 $(C_6H_5)_2PH_2^+$ 、 $(C_6H_5)_3PH^+$ 、 $(C_6H_5)_4P^+$ 、 $(C_2H_5)_2(C_6H_5)PH^+$ 、 $(CH_3)(C_6H_5)PH_2^+$ 、 $(CH_3)_2(C_6H_5)PH^+$ 、 $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2P^+$ などのアリールホスホニウムイオンなどが挙げられる。

つぎに、前記一般式(9)で表される化合物としては、例えば、テトラフェニルホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニルホウ酸トリメチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸トリ(n-ブチル)アンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸トリエチルア

ンモニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ピロリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸N、N-ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸メチルジフェニルアンモニウムなどが好適に用いられる。

また、一般式（10）で表される化合物としては、例えばテトラフェニルホウ酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ジメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸アセチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸ホルミルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸シアノフェロセニウム、テトラフェニルホウ酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸銀、テトラフェニルホウ酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸トリチル、ヘキサフルオロヒ素酸銀、ヘキサフルオロアンチモン酸銀、テトラフルオロホウ酸銀などが好適に用いられる。

さらに、ルイス酸として、例えば、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $B(C_6HF_4)_3$ 、 $B(C_6H_2F_3)_3$ 、 $B(C_6H_3F_2)_3$ 、 $B(C_6H_4F)_3$ 、 $B(C_6H_5)_3$ 、 BF_3 、 $B[C_6(CF_3)F_4]_3$ 、 $B(C_{10}F_7)_3$ 、 $FB(C_6F_5)_2$ 、 PF_5 、 $P(C_6F_5)_5$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6HF_4)_3$ 、 $Al(C_{10}F_7)_3$ なども用いることができる。

（e-3）粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物としては下記のもので挙げられる。

①粘土又は粘土鉱物

（e-3）成分として、粘土又は粘土鉱物が用いられる。粘土とは、

細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾けば剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質をいう。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。

これらは、天然産のものに限らず、人工合成したものであってもよい。

②イオン交換性層状化合物

(e-3) 成分として、さらに、イオン交換性層状化合物が用いられる。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものがある。

例えば、粘土鉱物としてフィロケイ酸類が挙げられる。フィロケイ酸類としては、フィロケイ酸やフィロケイ酸塩が挙げられる。フィロケイ酸塩としては、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とパーミクキュライト族との混合層鉱物等が挙げられる。

また、合成品として、フッ素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等が挙げられる。

その他、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 及び $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物を挙げることができる。

イオン交換性層状化合物には属さない粘土および粘土鉱物で、(e-3) 成分の具体例を挙げれば、モンモリロナイト含量が低いためベントナイトと呼ばれる粘土、モンモリロナイトに他の成分が多く含ま

れる木節粘土、ガイロメ粘土、繊維状の形態を示すセピオライト、パリゴルスカイト、また、非結晶質あるいは低結晶質のアロフェン、イモゴライト等がある。

③また、本発明においては、前記（e-3）成分は、（D）成分、他の（e-1）成分や（e-2）成分、（F）成分との接触にあたり、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物中の不純物除去又は構造及び機能の変化という点から、化学処理を施すことも好ましい。

ここで、化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理の何れをもさす。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。

酸処理は表面の不純物を取り除く他、結晶構造中のアルミニウム、鉄、マグネシウム等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機複合体などを形成し、表面積や層間距離等を変化させることができる。イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の嵩高いイオンと置換することによって、層間が拡大された状態の層間物質を得ることもできる。

④上記（e-3）成分はそのまま用いても良いし、新たに水を添加吸着させたものを用いてもよく、あるいは加熱脱水処理したものを用いても良い。

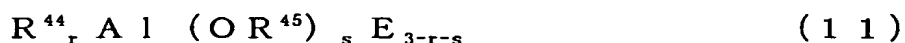
⑤上記（e-3）成分はさらに有機アルミニウム化合物および／または有機シラン化合物で処理したものを用いてもよい。

⑥（e-3）成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましいものはフィロケイ酸類であり、中でもスメクタイトが良く、モンモリロナイトがさらに好ましい。

これら含酸素有機金属化合物（e-1）、遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物（e-2）、粘土、粘土鉱物もしくはイオン交換性層状化合物（e-3）を使用する際には、（e-1）のみを一種単独で、あるいは二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、（e-2）についても、これを一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、（e-3）についても、これを一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。さらには、（e-1）成分と（e-2）成分および（e-3）成分を適宜組み合わせて用いてもよい。

必要に応じて用いられる（F）アルキル化剤としては、下記一般式

（11）、（12）、（13）



[上記式中 R^{44} および R^{45} は、各々独立に炭素数 1～8 のアルキル基を示し、E は水素原子またはハロゲン原子を示す。r は、 $0 < r \leq 3$ であり、s は、 $0 \leq s < 3$ である。] で表される有機金属化合物が好適に用いられる。

これら一般式（11）～（13）における R^{44} または R^{45} が表すアルキル基としては、炭素数が 1～8 であるもの、好ましくは炭素数が 1～4 であるもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基等であるものが好ましい。また、同式中の r は、2 または 3 であるものが好ましく、3 であるものがもっとも好ましい。さらに s は、0 または 1 であるものが好ましい。

そして、これら一般式（11）～（13）で表される有機金属化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニ

ウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ t -ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ n -プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ n -ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ t -ブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムトリフェニルメトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド等の有機アルミニウム化合物や、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ n -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム等のジアルキルマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、エチル n -プロピル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛が挙げられる。これら有機金属化合物の中でも、有機アルミニウム化合物、特に、トリアルキルアルミニウムが好ましい。本発明においては、(F)成分として、前記アルキル化剤を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記の各触媒成分を用いてオレフィン重合触媒を調製する場合には、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下にて行うことが望ましい。触媒としては、触媒調製槽において調製したものであってもよいし、重合反応器内において調製したものであってもよい。重合反応器内にて触媒の調製を行う場合には、芳香族ビニル化合物などの重合温度以下で行うことが望ましく、例えば $-30 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の

範囲で行うのがよい。

これら各成分の配合割合は、(D)成分の遷移金属化合物に対して、(e-1)含酸素有機金属化合物をモル比において1:0.1~1:100000、好ましくは、1:0.5~1:10000とするのがよい。また(e-2)有機金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成しうるイオン性化合物をモル比において1:0.1~1:1000、好ましくは、1:1~1:100とするのがよい。また、(e-3)粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物の配合割合は、(e-3)成分の単位重量(g)に対する(D)成分の添加量として、0.1~1000マイクロモル、好ましくは1~200マイクロモルである。さらに、必要に応じて用いる(F)成分のアルキル化剤の配合割合は、(D)成分の遷移金属化合物に対して、モル比において1:1~1:100000、好ましくは1:10~1:10000である。

さらに、(G)連鎖移動剤として、シラン、フェニルシラン、メチルシラン、エチルシラン、ブチルシラン、オクチルシラン、ジフェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジブチルシラン、ジオクチルシラン等のシラン類、水素などを用いても良い。またこれら連鎖移動剤は一種用いても良く、二種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これらの連鎖移動剤は使用量を調整することにより活性向上効果がある。

本発明で使用する重合触媒は、上述した成分(D)、成分(e-1)、成分(e-2)および成分(F)のうち少なくとも1つの成分が微粒子状担体に担持されてなる固体状触媒であってもよい。

また重合触媒としては、微粒子状担体、成分(D)、成分(e-1)(または成分(e-2))および予備重合により生成する重合体または共重合体と、必要に応じて成分(F)とからなる予備重合触媒で

あってもよい。

前記固体状触媒および予備重合触媒に用いられる微粒子状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ の顆粒状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、例えば $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ などを例示することができる。これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも一種の成分を主成分とするものが好ましい。

なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Na_2SO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような微粒子状担体はその種類および製法により性状は異なるが、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。上記無機担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

さらに微粒子状担体としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体をあげることができる。このような有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2～14の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、ス

チレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

この用にして調製して得たオレフィン重合触媒を用い、環状オレフィン、芳香族ビニル化合物及び炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィンを重合するには、ブタン、ペンタン、ヘキサン、トルエン、シクロヘキサン等の炭化水素や、液化 α -オレフィン等の溶媒存在下、あるいは無溶媒の条件下に行われる。重合温度は特に制限されないが、好ましくは -50°C ～ 250°C の範囲であり、特に好ましくは 0°C ～ 200°C の範囲である。圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧～ 200 kg f / cm^2 、特に好ましくは常圧～ 100 kg f / cm^2 の範囲である。

本発明のオレフィン共重合体には、本発明の効果を妨げない範囲でポリマーに通常用いられる添加剤、助剤等を添加することが出来る。好適な添加剤、助剤としては防曇剤、核剤、粘着性付与剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、電氣的性質改良剤、老化防止剤、酸化防止剤、難燃剤、塩酸吸収剤、中和剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、滑材、分散剤、可塑剤、流れ性改良剤、軟化剤、液状軟化剤、加硫促進剤、加硫助剤、架橋剤、安定剤、顔料、染料、着色剤、充填剤、補強剤、発泡剤、発泡助剤、気泡防止剤、加工助剤、ゴム配合剤、銅害防止剤、密着性改良剤、ウェルド強度改良剤、熱可塑性樹脂等が挙げられる。

また、本発明のオレフィン共重合体は樹脂改質剤等として使用可能であり、各種組成物としても使用できる。本発明のオレフィン共重合体に配合できる好適な素材としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、

スチレンーブタジエンゴム、エチレンーオレフィンゴム、 α -オレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体、環状オレフィンー芳香族ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、パラフェニレンエーテル、ポリエステル等が挙げられる。また共重合組成の異なる本発明の共重合体同士を配合して組成物として使用することもできる。この組成物にさらに上記添加剤、助剤を添加しても良い。

2. フィルム、シート

本発明のフィルム、シートは、前記の共重合体、それ単独で、あるいは上記添加剤、助剤等を添加した状態で、あるいは上記組成物を成形してなるフィルム、シートである。成形方法としては、特に制限はなく、例えば、インフレーション成形、圧縮成形、ブロー、キャスト、Tダイ、カレンダーなどの成形法により成形することができる。このようなフィルム・シートは単層のフィルム・シートとして利用できるし、また他のフィルムや基材に積層して積層体としても利用できる。また、フィルムは延伸してもしなくてもよい。

次に実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。

最初に、共重合体の分析・評価方法について述べる。

(1) 共重合体の組成分析

^{13}C -NMRスペクトルは、日本電子製GSX-400を使用し、トリクロロベンゼン／重水素化ベンゼン（3／1）混合溶媒を用い、130℃で測定した。エチレンースチレンーノルボルネン共重合体中のスチレンおよびノルボルネン含有率は、文献（J. Poly. Sci. : Part A, 1998, 36, 1633およびMacrom

olecules 1996, 29, 1158) の帰属に従い¹³C-NMRスペクトルから各ピークの積分値を用いて下式により求めた。
 スチレン含有率 (mol %) = $w / (t - u \times 4 + v + w / 2 + x + y) \times 100$

ノルボルネン含有率 (mol %) = $u \times 2 / (t - u \times 4 + v + w / 2 + x + y) \times 100$

ここで t、u、v、w、x、y はそれぞれ 24.5 ~ 30.5 ppm、32.0 ~ 33.5 ppm、33.5 ~ 35.0 ppm、36.0 ~ 38.0 ppm、40.5 ~ 42.5 ppm、45.0 ~ 48.5 ppm の積分値であり、t はエチレンのメチレン水素およびノルボルネンの長辺部分のメチレン炭素、u はノルボルネンの短辺部分のメチレン水素、v はスチレン-エチレン-スチレン連鎖におけるスチレンの異種結合に基づくエチレンのメチレン炭素、w はスチレンのメチレン水素、x はノルボルネンの側鎖部分のメチン炭素、y はスチレンのメチン炭素およびノルボルネンの主鎖部分のメチン炭素に帰属される。

(2) 引張弾性率

引張弾性率は、重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7113 に準拠した引張試験により測定した。

(3) 内部ヘイズ

内部ヘイズは、重合体をプレス成形して試験片を作成し、JIS K-7105 に準拠した試験により測定した。

(4) 弾性回復率

弾性回復率は、特開平 5-132590 に記載の方法と同様に行なった。すなわち、重合体をプレス成形し、試験片として JIS-2 号ダンベルを作成した。ダンベルの定幅部に 25 mm 間隔の印をつけ、

これを L_0 とした。この試験片を引張試験機にてチャック間距離80 mmから160 mmまで引き速度50 mm/minにて延伸した後、-50 mm/minにてチャック間を初期の距離まで戻し、1分後にダンベルにつけた印の間隔を測定し、これを L_1 とした。以下の式にて弾性回復率を算出した。この値が0以下の場合は、「回復なし」とした。

- ・ $[(2L_0 - L_1) / L_0] \times 100$
- ・ L_0 : ダンベルにつけた印の初期の長さ
- ・ L_1 : ダンベルにつけた印の延伸後の長さ

(5) ガラス転移点

ガラス転移点は、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料約10 mgを窒素雰囲気下190℃で3分間熔融した後、10℃/分で-45℃まで降温後、さらに、-45℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより測定した。得られる融解曲線から中間点温度をガラス転移点とした。

(6) 極限粘度は(株)離合社製VMR-053型自動粘度計を用い、135℃、デカリン中で測定した。

〔製造例〕

実施例1～3にて用いた遷移金属化合物（tert-ブチルアミド）（2-インデニル）ジメチルシランチタニウムジクロリドは下記の方法により合成した。

1) 2-ブロモインデンの合成

インデンブロモヒドリン（100 g、0.47 mol）を1リットルのトルエンに溶解した。これに、3.5ミリリットルの濃硫酸を加え1時間還流した。室温まで放冷した後、水を加えて水洗した。有機層を分離した後、減圧下で溶媒を溜去した。残滓を減圧蒸留すること

により、収量 8.46 g、収率 9.42 % で黄色オイルとして目的物を得た。 $(^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) : 3.52 (\text{s}, 2\text{H}), 6.88 (\text{s}, \text{H}), 6.97 \sim 7.70 (\text{m}, 4\text{H}))$

2) 2-(ジメチルクロロシリル)インデンの合成

窒素気流下で、テトラヒドロフラン (50 ml) にマグネシウム (2 g) を加えた。これに、1, 2-ジブロモエタン (0.1 ml) を加え、ドライヤーで加熱してマグネシウムを活性化させた。減圧下で溶媒を溜去し、新たにテトラヒドロフラン (50 ml) を加えた。これに、2-ブロモインデン (5.90 g、25.63 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (300 ml) を2時間かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間攪拌した。反応混合物を -78°C に冷却し、これにジクロロジメチルシラン (5.0 ml、41 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (200 ml) を1時間かけて滴下した。滴下終了後、室温まで昇温し、そのまま室温で12時間攪拌した後、減圧下で溶媒を溜去した。残滓をヘキサンで抽出後、減圧下で溶媒を溜去し、目的物を収量 5.00 g、収率 93.2 % で橙色オイルとして得た。

$(^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) : 0.62 (\text{s}, 6\text{H}), 3.56 (2\text{H}), 6.9 \sim 7.65 (5\text{H}))$

3) (2-インデニル)-tert-ブチルアミノジメチルシランの合成

2-(ジメチルクロロシリル)インデン (3.00 g、14.37 mmol) をヘキサン 100 ml に溶解し、氷冷した。これに、tert-ブチルアミン (7.55 ml、71.9 mmol) を10分で滴下した。滴下後、室温に昇温し、12時間攪拌した。上澄みを濾別し、減圧下で溶媒を溜去して目的物を収量 3.08 g、収率 87.3 % で得た。 $(^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) : 0.29 (\text{s}, 6\text{H}),$

1. 12 (s, 9H)、3. 48 (2H)、7. 0～7. 6 (m, 5H))

4) (tert-ブチルアミド) (2-インデニル) ジメチルシランチタニウムジクロリドの合成

(2-インデニル)-tert-ブチルアミノジメチルシラン(3. 05 g、12. 4 mmol) をエーテル100 ml に溶解し、氷冷した。これにn-ブチルリチウム(17. 6 ml、1. 64 M、28. 8 mmol) を加え、室温まで昇温し12時間攪拌した。生じたリチウム塩の沈殿を濾別し、ヘキサン50 ml で三回洗浄した後、減圧下で乾燥した。生じたリチウム塩は1. 65 gであった。これをテトラヒドロフラン100 ml に溶解し、-78℃に冷却した。これにTiCl₃ (THF)₃ (2. 08 g、5. 61 mmol) のテトラヒドロフラン溶液(50 ml) を加えた。室温まで昇温し、そのまま12時間攪拌した。その後、反応混合物にAgCl (2. 5 g、17. 4 mmol) を加え、そのまま24時間攪拌した。上澄みを濾別し、減圧下で溶媒を溜去した。トルエン/ヘキサンから結晶化し、さらにヘキサンで洗浄し目的物を収量0. 3 gで得た。(¹H-NMR (CDCl₃) : 0. 78 (s, 6H)、1. 41 (s, 9H)、6. 78 (s, 2H)、7. 2～7. 5 (m, 2H)、7. 6～7. 8 (m, H))

[実施例1]

内容積1. 6リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン340ミリリットル、スチレン5. 0ミリリットル、ノルボルネン15ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの1. 0モル/リットル濃度のトルエン溶液0. 50ミリリットルを順次投入し、50℃に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力

が 0.3 MPa (Gauge) となるように導入した。そして、触媒投入管より、10.0 マイクロモルの (tert-ブチルアミド) (2-インデニル) ジメチルシランチタニウムジクロリド、5.0 ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン 40 ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンの圧力が 0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1 時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に 60 °C で 4 時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体 28 g を得た。ガラス点移転は -7 °C、極限粘度は 0.81 (dl/g)、¹³C-NMR により測定したスチレン含量は 3 mol %、ノルボルネン含量は 9 mol % であった。成形品 (試験片) の内部ヘイズは 4.2 %、引張弾性率は 24 MPa、弾性回復性は 81 % であった。

〔実施例 2〕

内容積 1.6 リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン 295 ミリリットル、スチレン 50 ミリリットル、ノルボルネン 15 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの 1.0 モル/リットル濃度のトルエン溶液 0.50 ミリリットルを順次投入し、50 °C に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が 0.3 MPa (Gauge) となるように導入した。そして、触媒投入管より、10.0 マイクロモルの (tert-ブチルアミド) (2-インデニル) ジメチルシランチタニウムジクロリド、5.0 ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン 40 ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オート

クレープの内圧が低下するので、エチレンの圧力が 0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1 時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に 60 °C で 4 時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体 36 g を得た。ガラス点移転は 12 °C、極限粘度は 0.57 (dl/g)、¹³C-NMR により測定したスチレン含量は 26 mol %、ノルボルネン含量は 10 mol % であった。成形品の内部ヘイズは 9.9 %、引張弾性率は 8 MPa、弾性回復性は 93 % であった。

〔実施例 3〕

内容積 1.6 リットルの触媒投入管付きのオートクレープに、トルエン 255 ミリリットル、スチレン 100 ミリリットル、ノルボルネン 5.0 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの 1.0 モル/リットル濃度のトルエン溶液 0.50 ミリリットルを順次投入し、50 °C に昇温した。ついで、このオートクレープに、エチレンをその圧力が 0.3 MPa (Gauge) となるように導入した。そして、触媒投入管より、5.0 マイクロモルの (tert-ブチルアミド) (2-インデニル) ジメチルシランチタニウムジクロリド、5.0 ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン 40 ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オートクレープの内圧が低下するので、エチレンの圧力が 0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、1 時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に 60 °C で 4 時間乾燥した。この結果、エチレ

ン・スチレン・ノルボルネン共重合体 34 g を得た。ガラス点移転は 17℃、極限粘度は 0.55 (dl/g)、¹³C-NMR により測定したスチレン含量は 43 mol%、ノルボルネン含量は 4 mol% であった。成形品の内部ヘイズは 9.5%、引張弾性率は 17 MPa、弾性回復性は 94% であった。

〔製造例 2〕

rac-イソプロピリデンビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリドの合成

公知の文献情報 J. Chem. Soc., 1952, 3605-3607、Organometallics, 1994, 13, 964-970、Bull. Soc. Chim., 1967, 987-992、Aust. J. Chem., 1992, 45, 1315 及び EP 0872492 A2 号公報に基づいて合成した。

〔実施例 4〕

内容積 1.6 リットルの触媒投入管付きのオートクレーブに、トルエン 295 ミリリットル、スチレン 50 ミリリットル、ノルボルネン 15 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウムの 1.0 モル/リットル濃度のトルエン溶液 0.50 ミリリットルを順次投入し、50℃ に昇温した。ついで、このオートクレーブに、エチレンをその圧力が 0.3 MPa (Gauge) となるように導入した。そして触媒投入管より、前記で合成した 10.0 マイクロモルの rac-イソプロピリデンビス(4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、5.0 ミリモルのメチルアルモキサンをトルエン 40 ミリリットルに溶解させた溶液を投入した。エチレン、スチレンの共重合の進展に伴って、オートクレーブの内圧が低下するので、エチレンの圧力が 0.3 MPa (Gauge) を維持できるように、連続的に導入しながら、

1 時間共重合反応を行なった。その後、メタノールの添加により共重合を停止した。反応生成物には、さらに大量のメタノールを加えて、濾過分離し、生成固体を減圧下に 60℃で 4 時間乾燥した。この結果、エチレン・スチレン・ノルボルネン共重合体 7.3 g を得た。ガラス点移転は 9℃、極限粘度は 0.76 (dl/g)、¹³C-NMR により測定したスチレン含量は 20 mol%、ノルボルネン含量は 10 mol% であった。成形品の内部ヘイズは 9.2%、引張弾性率は 9 MPa、弾性回復性は 93% であった。

産業上の利用可能性

本発明のオレフィン共重合体は、適度な弾性率を有すると共に、弾性回復性、透明性にも優れ、包装分野、医療分野、農業分野等におけるフィルム、シートなどの成形材料などに好適である。また、本発明によれば、軟質のポリ塩化ビニルを代替するに十分な性能を持った新規なオレフィン系樹脂を得る事が出来る。

請 求 の 範 囲

1. [A] 環状オレフィン、[B] 芳香族ビニル化合物及び [C] 炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンからなる共重合体であって、

(1) [A] 成分が 0.1 ～ 30 mol %、[B] 成分が 0.1 ～ 49.9 mol %、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2 ～ 50 mol % であり、(2) ガラス転移温度 T_g が 60℃未満であるオレフィン共重合体。

2. [A] 成分が 0.1 ～ 10 mol %、[B] 成分が 0.1 ～ 45 mol %、かつ [A] 成分と [B] 成分の和が 0.2 ～ 50 mol % である請求項 1 記載のオレフィン共重合体。

3. ガラス転移温度 T_g が 30℃未満である請求項 1 または 2 記載のオレフィン共重合体。

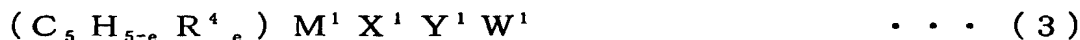
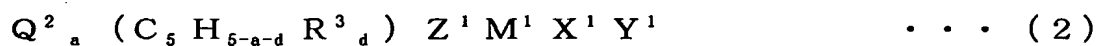
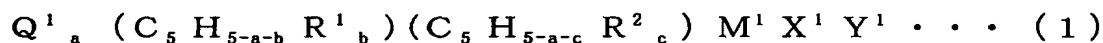
4. 135℃、デカリン中にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ～ 20 dl/g である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

5. 引張弾性率が 600 MPa 以下である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

6. 内部ヘイズが 20 % 以下である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。

7. 共重合体が、(D) 下記一般式 (1) ～ (4) で表わされる周期律表 4 ～ 6 族の遷移金属化合物及び周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属化合物から選ばれる少なくとも一種と、(E) 含酸素有機金属化合物 (e-1)、該遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物 (e-2) 並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (e-3) からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種とからなるオレフィン重合触媒の存在下、環状オレフィン、芳香族

ビニル化合物及び炭素数 2 ～ 20 の脂肪族 α -オレフィンを重合して得られるものである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のオレフィン共重合体。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-b} R^1_b$) 及び ($C_5 H_{5-a-c} R^2_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R^3_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又はホウ素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0 ～ 5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0 ～ 4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0 ～ 3 の整数を示す。 e は 0 ～ 5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4 ～ 6 族および周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属を、 M^2 は周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ共有結合性又は配位結合性の配位子を示し、それぞれ互いに結合してもよい。また、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を示し、 X^1 、 Y^1 および W^1 は、それぞれ互いに結合してもよい。〕

8. 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のオレフィン共重合体を成形して得られるフィルムおよびシート。

A

A

A

A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08F 210/00, C08F 212/00, C08F 232/00, C08F 4/62, C08F 4/70, C08J 5/18, //C08L 23:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08F 2/00-299/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIDS (STN), CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 97/20872, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.), 12 June, 1997 (12.06.97), Claims; Tables 2-4 & EP, 871675, A1 & US, 5874512, A & CN, 1203605, A & JP, 2000-502130, A	1-7
PX	JP, 2000-230024, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 22 August, 2000 (22.08.00), Claims; Par. No.[0094]; example & DE, 19959374, A1 & FR, 2787113, A1	1-8
A	EP, 872506, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 October, 1998 (21.10.98), Claims & JP, 10-287713, A & CA, 2234494, A & KR, 98081404, A & US, 6063886, A & TW, 370535, A	1-8
A	Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.35, No.13, pp.2549-2560 (1997), Sernetz, Friedrich G. et al., "Metallocene-Catalyzed Ethene/styrene Co- and Terpolymerization with Olefinic Termonomers" ,	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December, 2000 (07.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application N .

PCT/JP00/07412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	abstract; Table 2, run 16	
A	US, 5872201, A (Yunwa W. Cheung et al.), 16 February, 1999 (16.02.99), abstract; Claim 5 (Family: none)	1-8
A	US, 4614778, A (Hirokazu Kajiura et al.), 30 September, 1986 (30.09.86), abstract; Claim 4, column 10, lines 34-47 & EP, 156464, A1 & JP, 60-168708, A & JP, 61-115912, A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ , C08F 210/00, C08F 212/00, C08F 232/00, C08F 4/62, C08F 4/70, C08J 5/18, //C08L 23:00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ¹ , C08F 2/00-299/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPIDS (STN), CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 97/20872, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 12. 6月. 1997 (12. 06. 97), 請求の範囲, Table 2-4 &EP, 871675, A1&US, 5874512, A &CN, 1203605, A&JP, 2000-502130, A	1-7
PX	JP, 2000-230024, A (住友化学工業株式会社) 22. 8月. 2000 (22. 08. 00), 特許請求の範囲, 0094, 実施例 &DE, 19959374, A1&FR, 2787113, A1	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 12. 00	19.12.00	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 9640
日本国特許庁 (ISA/JP)	小出 直也	
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3455	

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 872506, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 21. 10月. 1998 (21. 10. 98), 特許請求の範囲 & JP, 10-287713, A&CA, 2234494, A & KR, 98081404, A&US, 6063886, A & TW, 370535, A	1-8
A	Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 35, No. 13, p2549-2560 (1997年), Sernetz, Friedrich G. et al, "Metallocene-Catalyzed Ethene/styrene Co- and Terpolymerization with Olefinic Termonomers", 要約, Table 2のrun 16を参照。	1-8
A	US, 5872201, A (Yunwa W. Cheung et al) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99), 要約, 請求項5 (ファミリーなし)	1-8
A	US, 4614778, A (Hirokazu Kajiura et al) 30. 9月. 1986 (30. 09. 86), 要約, 請求項4, 10欄34-47行&EP, 156464, A1&JP, 60-1 68708, A&JP, 61-115912, A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 210/00, C08F 212/00, C08F 232/00, C08F 4/62, C08F 4/70, C08J 5/18, //C08L 23:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 2/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIDS (STN), CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 97/20872, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 12. 6月. 1997 (12. 06. 97), 請求の範囲, Table 2-4 & EP, 871675, A1 & US, 5874512, A & CN, 1203605, A & JP, 2000-502130, A	1-7
PX	JP, 2000-230024, A (住友化学工業株式会社) 22. 8月. 2000 (22. 08. 00), 特許請求の範囲, 0094, 実施例 & DE, 19959374, A1 & FR, 2787113, A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 872506, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 21. 10月. 1998 (21. 10. 98), 特許請求の範囲 & JP, 10-287713, A&CA, 2234494, A &KR, 98081404, A&US, 6063886, A &TW, 370535, A	1-8
A	Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 35, No. 13, p2549-2560 (1997年), Sernetz, Friedrich G. et al, "Metallocene-Catalyzed Ethene/styrene Co- and Terpolymerization with Olefinic Termonomers", 要約, Table 2のrun 16を参照。	1-8
A	US, 5872201, A (Yunwa W. Cheung et al) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99), 要約, 請求項5 (ファミリーなし)	1-8
A	US, 4614778, A (Hirokazu Kajiura et al) 30. 9月. 1986 (30. 09. 86), 要約, 請求項4, 10欄34-47行&EP, 156464, A1 & JP, 60-1 68708, A&JP, 61-115912, A	1-8



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 15 December 2000 (15.12.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CN00072	
International application No. PCT/JP00/07412	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 24 October 2000 (24.10.00)	
Priority date (day/month/year) 25 October 1999 (25.10.99)	
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 Octo 1999 (25.10.99)	11/301828	JP	08 Dece 2000 (08.12.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switz rland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Marc Salzman Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



)

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 CN00072	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/07412	国際出願日 (日.月.年) 24.10.00	優先日 (日.月.年) 25.10.99
出願人(氏名又は名称) 出光石油化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 210/00, C08F 212/00, C08F 232/00, C08F 4/62, C08F 4/70, C08J 5/18, //C08L 23:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷, C08F 2/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIDS (STN), CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 97/20872, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 12. 6月. 1997 (12. 06. 97), 請求の範囲, Table 2-4 & EP, 871675, A1 & US, 5874512, A & CN, 1203605, A & JP, 2000-502130, A	1-7
PX	JP, 2000-230024, A (住友化学工業株式会社) 22. 8月. 2000 (22. 08. 00), 特許請求の範囲, 0094, 実施例 & DE, 19959374, A1 & FR, 2787113, A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J 9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 872506, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 21. 10月. 1998 (21. 10. 98), 特許請求の範囲 & JP, 10-287713, A&CA, 2234494, A &KR, 98081404, A&US, 6063886, A &TW, 370535, A	1-8
A	Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 35, No. 13, p2549-2560 (1997年), Sernetz, Friedrich G. et al, "Metallocene-Catalyzed Ethene/styrene Co- and Terpolymerization with Olefinic Termonomers", 要約, Table 2のrun 16を参照。	1-8
A	US, 5872201, A (Yunwa W. Cheung et al) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99), 要約, 請求項5 (ファミリーなし)	1-8
A	US, 4614778, A (Hirokazu Kajiura et al) 30. 9月. 1986 (30. 09. 86), 要約, 請求項4, 10欄34-47行&EP, 156464, A1&JP, 60-1 68708, A&JP, 61-115912, A	1-8

09/801
5060

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

KATAOKA, Makoto
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Intellectual Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 juin 2001 (25.06.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference CN00072	
International application No. PCT/JP00/07412	International filing date (day/month/year) 24 octobre 2000 (24.10.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

KATAOKA, Makoto
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
Intellectual Property Center
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi
Chiba 299-0107
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☒ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

Translation of Category of Cited Documents in the attached foreign language Search Report:

- A: It is not a reference with a special relation but shows a general technical level.
 - E: It is a prior art, however it was disclosed after the international application date.
 - L: It is a reference for raising arguments in priorities claimed or a reference for establishing the publication date of other references or other special reasons (with reasons).
 - O: It is a reference mentioned in oral presentation, usage, display, etc.
 - P: It is a reference disclosed before the international publication date and after the application date on the basis of which priority is claimed.
 - T: It is a reference disclosed after the international publication date or priority date, is not contradictory to the application, and is cited to understand the principle or theory of the invention.
 - X: It is a reference with a special relation and it is considered that there is no new creation or progress of the invention by only said reference.
 - Y: It is a reference with a special relation and is considered that there is no progress by a combination of said reference and one or more other references, which is evident for the parties concerned.
-
- &: It is the same patent family reference.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 210/00, C08F 212/00, C08F 232/00, C08F 4/62, C08F 4/70, C08J 5/18, //C08L 23:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 2/00-299/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIDS (STN), CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 97/20872, A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 12. 6月. 1997 (12. 06. 97), 請求の範囲, Table 2-4 & EP, 871675, A1&US, 5874512, A & CN, 1203605, A&JP, 2000-502130, A	1-7
PX	JP, 2000-230024, A (住友化学工業株式会社) 22. 8月. 2000 (22. 08. 00), 特許請求の範囲, 0094, 実施例 & DE, 19959374, A1&FR, 2787113, A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 12. 00

国際調査報告の発送日

19.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 872506, A1 (Mitsui Chemicals, Inc.) 21. 10月. 1998 (21. 10. 98), 特許請求の範囲 & JP, 10-287713, A&CA, 2234494, A &KR, 98081404, A&US, 6063886, A &TW, 370535, A	1-8
A	Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol.35, No.13, p2549-2560 (1997年), Sernetz, Friedrich G. et al, "Metallocene-Catalyzed Ethene/styrene Co- and Terpolymerization with Olefinic Termonomers", 要約, Table 2のrun 16を参照。	1-8
A	US, 5872201, A (Yunwa W. Cheung et al) 16. 2月. 1999 (16. 02. 99), 要約, 請求項5 (ファミリーなし)	1-8
A	US, 4614778, A (Hirokazu Kajiura et al) 30. 9月. 1986 (30. 09. 86), 要約, 請求項4, 10欄34-47行&EP, 156464, A1&JP, 60-1 68708, A&JP, 61-115912, A	1-8



P.B.5818 - Patentlaan 2
2280 HV Rijswijk (ZH)
☎ +31 70 340 2040
TX 31651 epo nl
FAX +31 70 340 3016

**Europäisches
Patentamt**

Zweigstelle
in Den Haag
Recherchen-
abteilung

**European
Patent Office**

Branch at
The Hague
Search
division

**Office européen
des brevets**

Département à
La Haye
Division de la
recherche

Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos
Patentanwälte
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos	
Eingang am:	16. Jan. 2003
Frist:	
Vorfrist	

CH 00072

Datum/Date

16.01.03

Zeichen/Ref./Réf.

T61 430 - mai

Anmeldung Nr./Application No./Demande n°/Patent Nr./Patent No./Brevet n°.

00970019.6-2109-JP0007412

Anmelder/Applicant/Demandeur/Patentinhaber/Proprietor/Titulaire

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.

COMMUNICATION

The European Patent Office herewith transmits as an enclosure the European search report for the above-mentioned European patent application.

If applicable, copies of the documents cited in the European search report are attached.

☒ Additional set(s) of copies of the documents cited in the European search report is (are) enclosed as well.

REFUND OF THE SEARCH FEE

If applicable under Article 10 Rules relating to fees, a separate communication from the Receiving Section on the refund of the search fee will be sent later.





European Patent
Office

**SUPPLEMENTARY
EUROPEAN SEARCH REPORT**

Application Number
EP 00 97 0019

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.7)
X	EP 0 416 815 A (DOW CHEMICAL CO) 13 March 1991 (1991-03-13) * page 9, line 27-29; example 102 * -----	1-3,7	C08F210/00 C08F212/00 C08F232/00 C08F4/62 C08F4/70 C08J5/18 C08F210/14 //C08L23:00
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.7)
			C08F
The supplementary search report has been based on the last set of claims valid and available at the start of the search.			
Place of search MUNICH		Date of completion of the search 9 January 2003	Examiner Balmer, J-P
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document		T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C04)

**ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT
ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.**

EP 00 97 0019

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

09-01-2003

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0416815	A	13-03-1991	AT 156827 T	15-08-1997
			AT 224399 T	15-10-2002
			AT 224400 T	15-10-2002
			AU 645519 B2	20-01-1994
			AU 6203990 A	07-03-1991
			BR 9004460 A	10-09-1991
			CA 2024333 A1	01-03-1991
			DE 69031255 D1	18-09-1997
			DE 69031255 T2	05-03-1998
			DE 69034004 D1	24-10-2002
			DE 69034005 D1	24-10-2002
			DE 774468 T1	02-06-1999
			EP 0416815 A2	13-03-1991
			EP 0764653 A2	26-03-1997
			EP 0764664 A2	26-03-1997
			EP 0764654 A2	26-03-1997
			EP 0774468 A2	21-05-1997
			EP 0765888 A2	02-04-1997
			ES 2106020 T3	01-11-1997
			FI 109422 B1	31-07-2002
			HK 1001918 A1	17-07-1998
			HU 59423 A2	28-05-1992
			JP 2684154 B2	03-12-1997
			JP 7053618 A	28-02-1995
			JP 2623070 B2	25-06-1997
			JP 7070223 A	14-03-1995
			JP 2535249 B2	18-09-1996
			JP 3163088 A	15-07-1991
			KR 191380 B1	15-06-1999
			KR 191226 B1	15-06-1999
			KR 181710 B1	15-05-1999
			NO 903797 A ,B,	01-03-1991
			NO 933289 A ,B,	01-03-1991
			NO 933290 A	01-03-1991
			NO 954469 A	01-03-1991
			NZ 235032 A	28-04-1993
			PL 286684 A1	26-06-1992
			SG 81879 A1	24-07-2001
			RU 2073018 C1	10-02-1997
			US 5703187 A	30-12-1997
			US 6025448 A	15-02-2000
			US 6013819 A	11-01-2000
			US 6075077 A	13-06-2000
			ZA 9006969 A	27-05-1992
			CN 1049849 A ,B	13-03-1991
			TW 408155 B	11-10-2000

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

EP 00 97 0019

09-01-2003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0416815	A	US 6087447 A	11-07-2000
		US 6107374 A	22-08-2000
		US 5872201 A	16-02-1999
		CZ 9902974 A3	11-10-2000
